

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-150051
(43)Date of publication of application : 13.06.1995

(51)Int.Cl. C08L101/00
C08K 5/00
C08L 95/00

(21)Application number : 05-326285 (71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD
(22)Date of filing : 30.11.1993 (72)Inventor : KUBO JUNICHI

(54) THERMOPLASTIC ELASTOMER COMPOSITION**(57)Abstract:**

PURPOSE: To obtain a thermoplastic elastomer composition capable of suppressing an oxidative deterioration under a condition in its use, and also preventing effectively a thermally oxidative deterioration during its high temperature molding process.

CONSTITUTION: In 100wt.pt. of a thermoplastic elastomer, at least one of a hydrogenated oil of 0.1-20wt.pt. selected from the following groups of (I), (II) and (III) is mixed. (I) A hydrogenated oil obtained by hydrogenation treatment of a liquid product which is obtained by heat-treating a coal tar or its fraction at a temperature of 400° C or higher. (II) A hydrogenated oil obtained by hydrogenating a liquid product obtained by heat treatment at 400° C or higher, of a crude oil, a petroleum fraction or a liquid hydrocarbon obtained by catalytic cracking, hydrocracking or catalytic reforming of the petroleum fraction. (III) A hydrogenated oil obtained by hydrogenation treatment of a thermally cracked tar which is a product of thermal cracking of the crude oil or the petroleum fraction.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]
[Date of sending the examiner's decision of rejection]
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-150051

(43)公開日 平成7年(1995)6月13日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00				
C 0 8 K 5/00	K A J			
C 0 8 L 95/00	L S S			

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 9 頁)

(21)出願番号	特願平5-326285	(71)出願人	000004444 日本石油株式会社 東京都港区西新橋1丁目3番12号
(22)出願日	平成5年(1993)11月30日	(72)発明者	久保 純一 神奈川県横浜市中区千鳥町8番地 日本石 油株式会社中央技術研究所内
		(74)代理人	弁理士 岡澤 英世 (外1名)

(54)【発明の名称】 熱可塑性エラストマー組成物

(57)【要約】

【目的】 成型品の使用条件下での酸化劣化を抑制できると共に、高温成型時での熱酸化劣化をも効果的に防止し得る熱可塑性エラストマー組成物の提供。

【構成】 熱可塑性エラストマー100重量部当り、下記の(Ⅰ)、(Ⅱ)及び(Ⅲ)から選ばれる少なくとも一種の水素化油を0.1～20重量部を配合する。

(Ⅰ) 石炭系タール又はその留分を400℃以上の温度で熱処理して得た液状生成物を、水素化処理して得られる水素化油

(Ⅱ) 原油、石油留分又は石油留分を接触分解、水素化分解もしくは接触改質して得た液状炭化水素を400℃以上の温度で熱処理して得た液状生成物を、水素化処理して得られる水素化油

(Ⅲ) 原油又は石油留分を熱分解して得た熱分解タールを水素化処理して得られる水素化油

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) 熱可塑性エラストマー 100 重量部と、(B) 下記の (I)、(II) 及び (III) から選ばれる少なくとも一種の水素化油 0.1 ~ 20 重量部を含有する熱可塑性エラストマー組成物。

(I) 石炭系タール又はその留分を 400 °C 以上の温度で熱処理して得た液状生成物を、水素化処理して得られる水素化油

(II) 原油、石油留分又は石油留分を接触分解、水素化分解もしくは接触改質して得た液状炭化水素を 400 °C 以上の温度で熱処理して得た液状生成物を、水素化処理して得られる水素化油

(III) 原油又は石油留分を熱分解して得た熱分解タールを水素化処理して得られる水素化油

【請求項 2】 (A) 熱可塑性エラストマー 100 重量部と、(B) 下記の (I)、(II) および (III) から選ばれる少なくとも一種以上の水素化油 0.1 ~ 20 重量部と、(C) フェノール系酸化防止剤、リン系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤およびアミン系酸化防止剤からなる群から選ばれる少なくとも一種の酸化防止剤 0.01 ~ 20 重量部を含有する熱可塑性エラストマー組成物。

(I) 石炭系タール又はその留分を 400 °C 以上の温度で熱処理して得た液状生成物を、水素化処理して得られる水素化油

(II) 原油、石油留分又は石油留分を接触分解、水素化分解もしくは接触改質して得た液状炭化水素を 400 °C 以上の温度で熱処理して得た液状生成物を、水素化処理して得られる水素化油

(III) 原油又は石油留分を熱分解して得た熱分解タールを水素化処理して得られる水素化油

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は酸化安定性に優れた熱可塑性エラストマー組成物に関するものであって、さらに詳しくは、常温での酸化劣化並びに高温での熱酸化劣化に、耐久性を備えた熱可塑性エラストマー組成物に係る。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性エラストマーはゴムとプラスチックの性質を併せ持っている関係で、最近これに対する関心が高まっているが、その歴史が比較的浅いことから、酸化に原因するエラストマーの劣化を防止する方策については、未だ十分な検討がなされていない。現状では、ゴム又はプラスチック用に開発された酸化防止剤を代用して、エラストマーの酸化劣化を抑制ないしは防止することが実行されているが、これら酸化防止剤の性能並びに経済性の両面で、改善の余地を残している。特に、エラストマーは、ゴムと異なり成型温度が高いので、成型時の熱酸化劣化が問題とされている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記の問題点に鑑み、成型品の使用条件下での酸化劣化を抑制できると共に、高温成型時での熱酸化劣化をも効果的に防止し得る熱可塑性エラストマーを提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は石炭系タール又は石油留分（これには蒸留残渣が含まれる）に、熱処理と水素化処理を施して得られる物質を、熱可塑性エラストマーに少量添加することにより、熱可塑性エラストマーの酸化安定性の向上を図るものである。従って、本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物は、(A) 熱可塑性エラストマーと、(B) 下記の (I)、(II) 及び (III) から選ばれる少なくとも 1 種の水素化油を含有し、(B) 成分の含有量が (A) 成分 100 重量部当り、0.1 ~ 20 重量部であることを特徴とする。

(I) 石炭系タール又はその留分を 400 °C 以上の温度で熱処理して得た液状生成物を、水素化処理して得られる水素化油。

(II) 原油、石油留分又は石油留分を接触分解、水素化分解もしくは接触改質して得た液状炭化水素を 400 °C 以上の温度で熱処理して得た液状生成物を、水素化処理して得られる水素化油。

(III) 原油又は石油留分を熱分解して得た熱分解タールを水素化処理して得られる水素化油。

【0005】上記組成物の (A) 成分である熱可塑性エラストマーとしては、例えば硬質相（ハードセグメント）がポリスチレンで、軟質相（ソフトセグメント）がポリイソプレンゴム、ポリブタジエンゴム、水素化イソプレンゴム又は水素化ブタジエンゴムであるスチレン系熱可塑性エラストマー；硬質相がポリエチレン又はポリプロピレンで、軟質相がエチレンプロピレンゴム（EP R 又は EPDM）、アクリルゴム、アクリロニトリルブタジエンゴム、エチレン・酢酸ビニル共重合体、塩素化ポリエチレン、天然ゴム、エポキシ化天然ゴム、ブチルゴム又はクロロプレンゴムであるオレフィン系熱可塑性エラストマー；硬質相が結晶ポリ塩化ビニルで、軟質相が非結晶ポリ塩化ビニル又はアクリロニトリルブタジエンゴムである塩化ビニル系熱可塑性エラストマー；硬質相がウレタン構造で、軟質相がポリエーテル又はポリエステルであるウレタン系熱可塑性エラストマー；硬質相がポリエステルで軟質相がポリエーテル、ポリエステル、クロロプレンゴム又はアクリルゴムであるエステル系熱可塑性エラストマー；硬質相がポリアミドで、軟質相がポリエーテル又はポリエステルであるアミド系熱可塑性エラストマーを挙げることができる。この他、硬質相が結晶ポリエチレンで、軟質相が塩素化ポリエチレンである熱可塑性エラストマー、硬質相が金属カルボキシレートイオンクラスターで、軟質相が非結晶ポリエチレンである熱可塑性エラストマー、硬質相がジンジオタクチックー 1, 2-ブタジエンゴムで、軟質相が非結晶ブ

タジエンゴムである熱可塑性エラストマー、硬質相がトランス-1, 4-イソプレンゴムで、軟質相が非結晶イソプレンゴムである熱可塑性エラストマー、硬質相がフッ素樹脂で、軟質相がフッ素ゴムである熱可塑性エラストマー、硬質相が結晶ポリエチレンで、軟質相がエチレン・酢酸ビニル共重合体又はエチレン・エチルアクリレート共重合体である熱可塑性エラストマー、硬質相がナイロンで、軟質相がアクリロニトリルブタジエンゴム、塩素化ポリエチレン、アクリルゴム又はウレタンである熱可塑性エラストマー等も、本発明の(A)成分として使用することができる。

【0006】組成物の(B)成分である水素化油は、上記した通り、(I)～(III)から選ばれる。水素化油(I)において、石炭系タールとは石炭を乾留したとき留出する成分を総称するが、一般には沸点範囲150～600℃のものが好ましい。また、石炭系タールの留分とは、当該タールを分留して得られる成分を総称するが、一般には沸点範囲200℃以上、例えば200～500℃のものが好ましい。石炭系タールの留分の具体例には、洗浄油、アントラセン油、タール油、タール軽油、カルボー

20 ル油、ナフタレン油、ピッチ油、クレオソート油、石炭液化油又はこれらの混合物が含まれる。水素化油(I)としては、アントラセン油又はピッチ油を原料として得られる水素化油が特に好ましい。水素化油(II)又は(III)において、石油留分とは原油を常圧蒸留又は減圧蒸留して得られる各種の留分及び残渣を意味する。そして、石油留分に対して施される接触分解、水素化分解又は接触改質とは、石油精製技術で採用される通常の接触分解、水素化分解及び接触改質を意味し、同様にし

30 て、原油又は石油留分に対して施される熱分解とは、石油精製技術で採用される通常の熱分解を意味する。ちなみに、接触分解は流動化触媒の存在下に重質油を軽質化する操作で、反応温度には通常400～600℃が採用される。水素化分解は触媒及び高圧水素の存在下で重質油を軽質化する操作で、反応温度には通常350～500℃が採用される。また、接触改質は改質触媒の存在下でガソリンのオクタン価を向上させる操作で、反応温度には通常450～550℃が、反応圧力には通常5～40kg/cm²が採用される。熱分解は重質油を熱によって分解する操作で、反応温度には通常400～800℃が採用される。本発

40 明の熱処理を施す対象として、接触分解、水素化分解又は接触改質を経て得られる液状炭化水素を選んだ場合には、その液状炭化水素は沸点200℃以上、好ましくは250℃以上で、芳香族成分に富んでいることが好ましく、その典型例は接触分解残油、水素化分解残油、接触改質残油である。

【0007】本発明の水素化油(I)及び(II)を取得する場合の熱処理について言えば、その熱処理は0.5～15kg/cm²の圧力条件下に、温度400℃以上、好ましくは450～600℃、さらに好ましくは450～520℃の温度で行

われる。処理時間は温度との関連で決定されるが、通常1～60分間、好ましくは2～30分間の間で選ばれる。熱処理装置の形状には特に制限はなく、コイル状、直管、タンク型などがいずれも使用可能である。この熱処理で得られる生成物は、必要に応じて常温でガス状の生成物と、常温で液状の生成物とに分離され、液状生成物は次の水素化処理に供される。この場合、沸点250℃以下の軽質成分を液状生成物から除去しておくことが好ましい。また、液状生成物に少量の固形物が混在している場合には、水素化処理に先立ち、これを除去しておくことが好ましい。なお、水素化油(III)を取得するに際しては、上記の熱処理操作は省かれ、原料である原油又は石油留分の熱分解によって得た熱分解タールが、好ましくは沸点250℃以下の軽質成分を除去した後、水素化処理に供される。本発明の水素化処理は、公知の水素化触媒及び高圧水素の存在下で一般に行われ、反応条件は使用する水素化触媒の種類に応じて適宜選択される。例えば、周期律表第V～第VIII族から選ばれる少なくとも1種の金属元素、特にニッケル、コバルト、モリブデン、バナジウム及びタングステンから選ばれる金属の酸化物、硫化物などを、アルミナ、シリカアルミナ、カチオン置換ゼオライト等から選ばれる無機質担体に担持させてなる脱硫触媒又は脱窒素触媒を使用した場合には、温度300～400℃、水素圧30～150気圧を採用することができる。また、例えば、ニッケル、酸化ニッケル、ニッケル銅、白金、白金-ロジウム、白金-リチウム、ロジウム、パラジウム、コバルト、ラミーコバルト、ルテニウム等から選ばれる少なくとも1種を、活性炭、アルミナ、シリカアルミナ、けいそう土、ゼオライト等から選ばれる無機質担体に担持させた核水素化触媒を使用した場合には、温度150～350℃、水素圧30～150気圧を採用することができる。水素化処理を実施する反応装置の形式には特に制限はなく、一般に使用される固定床、移動床並びに流動床反応装置が使用できる。水素化処理装置から生成物は、これをそのまま本発明の水素化油として使用可能であるが、好ましくは沸点200℃未満の留分を除去した水素化油が、熱可塑性エラストマーに配合される。

【0008】本発明はまた、上記した水素化油に加えて、さらに公知の酸化防止剤の少なくとも1種を、熱可塑性エラストマー100重量部当り、0.01～20重量部、好ましくは0.05～10重量部の範囲で含有する熱可塑性エラストマー組成物を包含し、この組成物は一段と優れた酸化安定性を発揮する。ここで使用される酸化防止剤としては、次のようなものが例示できる。

フェノール系酸化防止剤；トリエチレングリコールビス〔3-〔3-tert-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート〕、n-オクタデシル-3-〔3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル〕プロピオネート、テトラキス〔メチレン-3

ー(3', 5'-ジ-*tert*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス-(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トリス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナמיד)、ジ-*tert*-ブチルパラクレゾール等

アミン系酸化防止剤：オクチル化ジフェニルアミン、2, 4-ビス-(*n*-オクチルチオ)-6-(4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*tert*-ブチルアニリノ)-1, 3, 5-トリアジン、フェニル-1-ナフチルアミン、ポリ(2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン、N, N'-ジフェニル-*p*-フェニレンジアミン等

イオウ系酸化防止剤：ジラウリルチオジプロピオネート、ジステアリルチオジプロピオネート、ペンタエリスリトール-テトラキス-(β-ラウリル-チオプロピオネート)等

リン系酸化防止剤：トリス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニルフォスファイト、テトラキス(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)-4, 4'-ビフェニルフォスフォナイト、ジ(2, 4-ジ-*tert*-ブチルフェニル)ペンタエリスリトールジフォスファイト、トリスノニルフェニルフォスファイト、ジフェニルイソオクチルフォスファイト、テトラトリデシル-4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-*tert*-ブチルフェニル)-ジフォスファイト等

*

表 1

エラストマー組成物(重量部)

	比較例 1	実施例 1 a	実施例 1 b
SBS	100	100	100
ナフテン系油	10	10	10
クマロン樹脂	5	5	5
添加剤 B 1	—	2	5

【0011】図 1 は各組成物を混練りしている過程でのトルク変化と、組成物の温度上昇を示すグラフである。図 1 から明らかな通り、添加剤 B 1 を含まない比較例 1 の組成物は、混練りを開始して間もなくトルクが急激に上昇し、これに伴い組成物の温度も 260 °C 以上にまで上昇する。これに対し、添加剤 B 1 を含有する実施例 1 a ※40

*なお、本発明の熱可塑性エラストマー組成物には、本発明の特性を損わない範囲で、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、サリシレート系、ニッケル錯塩系及びヒンダードアミン系の光安定剤、重金属不活性剤、金属石けん類、増核剤、可塑剤、有機スズ化合物、難燃剤、帯電防止剤、滑剤、抗ブロック剤、充填剤、発泡剤、架橋剤等をさらに含有させることも可能である。

【0009】

【実施例】以下、実施例及び比較例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例 1、比較例 1

熱可塑性エラストマーとしてスチレン-ブタジエンスチレン(SBS)を選び、これにナフテン系油、クマロン樹脂及び添加剤 B 1 を、表 1 に示す割合で配合して混練りし(空气中、初期温度 180 °C)、3 種の組成物を得た。基材の SBS には、シェルジャパン(株)製のカリフレックス(Cariflex TR1101)を使用し、添加剤 B 1 には次のように調製した水素化油を使用した。石油の流動接触分解装置から得られる分解残油を 460 °C で 30 分間熱処理し、得られた液状生成物から沸点 250 °C 以下の軽質分を蒸留によって除去した後、その液状生成物を市販の重質油脱流触媒(Co-Mo/Al₂O₃)の存在下、温度 380 °C、水素圧 135 気圧、LHSV 0.35 h⁻¹ で水素化処理し、得られた水素化生成物から沸点 250 °C 以下の軽質分を除去したものを添加剤 B 1 とした。

*

【0010】

表 1

エラストマー組成物(重量部)

	比較例 1	実施例 1 a	実施例 1 b
SBS	100	100	100
ナフテン系油	10	10	10
クマロン樹脂	5	5	5
添加剤 B 1	—	2	5

※及び 1 b の組成物は、トルク上昇が殆どなく、温度上昇も比較例 1 の組成物に比べて小さい。各組成物の混練り時間とゲル分率との関係を表 2 に示す。ここで、ゲル分率とは組成物中に含まれるテトラヒドロフラン(THF)不溶分(於 40 °C)の含有率を言う。

【0012】

表 2

	混練り時間(分)	ゲル分率(wt%)
比較例 1	10	16
	20	83
実施例 1 a	10	15
	20	22
実施例 1 b	10	16
	20	19

表 2 に示す通り、混練り時間 10 分間でのゲル分率は各組成物ともそれほど変わらない。しかし、20 分の混練りで

50

は添加剤 B 1 を含まない比較例 1 の組成物はゲル分率が 83% にも達するが、添加剤 B 1 を加えた組成物のゲル分

率は20%前後に過ぎず、添加剤B1が組成物のゲル化抑制に効果を発揮することが分かる。

【0013】混練り時間10分及び20分の各サンプルにつ

*いて、硬さHs (JIS A)、引張り強さT₁、破断伸びE₁、並びに伸び300 %におけるモデュラスM₃₀₀を測定し、その結果を表3に示す。

表3

	比較例1	実施例1a	実施例1b
混練り時間：10分			
Hs(JIS A)	69	73	71
T ₁ (MPa)	6.1	22.1	18.7
E ₁ (%)	640	940	870
M ₃₀₀ (MPa)	2.6	2.4	2.1
混練り時間：20分			
Hs(JIS A)	76	73	75
T ₁ (MPa)	1.8	3.2	15.6
E ₁ (%)	30	410	840
M ₃₀₀ (MPa)	—	2.4	2.3

添加剤B1の配合によって組成物の機械的性質が改善されることは、表3から明らかであり、特に実施例1bの組成物(添加剤B1を5重量部含有)は、混練りを20分間行った後においても、比較例1の組成物(添加剤B1を含まない)を10分間混練りしたものより、格段に優れた機械的性質を備えている。

【0014】比較例1及び実施例1a、1bの各組成物のTHF可溶分について、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりそれぞれの分子量分布を測定した。そのチャートを平均分子量(MN及びMW)と共に図2及び図3に示す。図2から明らかな通り、比較例1の組成物は混練り時間の多寡によって分子量分布が著しく変化し、20分間混練りを行った場合には、その分子量分布が基材であるSBSの分子量分布と全く異なっている。これとは対照的に、実施例1a及び1bの組成物は、図3が示す通り、基材であるSBSと殆ど異なる分子

※【0015】実施例2、比較例2

熱可塑性エラストマーとしてスチレン-イソプレン-スチレン(SIS)を選び、これにナフテン系油、クマロン樹脂及び添加剤B2を表1に示す割合で配合して混練りし(空气中、初期温度180℃)、比較例2および実施例2の組成物を得た。基材のSISには、日本合成ゴム(株)製のSIS5000を使用し、添加剤B2には次のように調製した水素化油を使用した。中東系石油から得られる常圧残油を480℃、20分間熱分解し、このとき得られる熱分解タールの軽質分(250℃以下)を蒸留で除去し、残余の重質分を市販の重質油水素化脱硫触媒(Ni-CO-MO/Al₂O₃)存在下で温度400℃、水素圧155気圧、LHSV0.5h⁻¹で水素化処理し、得られた水素化油の軽質分(250℃以下)を除去したものを添加剤B2とした。

【0016】

※

表4

エラストマー組成物(重量部)

	比較例2	実施例2
SIS	100	100
ナフテン系油	10	10
クマロン樹脂	5	5
添加剤B2	—	5

SISを基材に使用した場合、添加剤B2を添加しなくても組成物のゲル化は殆ど起こらず、混練り時のトルクの上昇も認められなかった。そこで、実施例2及び比較例2の組成物について、実施例1と同様に、それぞれの★

★機械的性質と分子量分布を測定した。結果を表5及び図4に示す。

【0017】

表5

	比較例2	実施例2
混練り時間(分)	3	20
Hs(JIS A)	28	25
T ₁ (MPa)	10.1	5.2
E ₁ (%)	>1400	>1400

9			10
M_{100} (MPa)	0.4	0.4	0.5
M_{300} (MPa)	0.6	0.5	0.7
M_{500} (MPa)	0.8	0.6	0.9

注) M_{100} : 伸び100 %におけるモデュラス

M_{500} : 伸び500 %におけるモデュラス

【0018】添加剤B1を含有しない比較例2の組成物は、混練り3分でも物性の変化が著しく、混練りを20分続けると、組成物は殆どゴムの状態を示さなくなるのに対し、添加剤B2を配合した実施例2の組成物は、混練りを20分続けても、3分間混練りした比較例2の組成物を凌ぐ物性を保持している。また、分子量分布につ*

* いて言えば、図4に示すように、比較例2の組成物は混練り時間の増加に伴い、分子量分布が変動するが、実施例2の組成物は基材であるSISと殆ど変わらない分子量分布にある。

【0019】実施例3

実施例1で使用した添加剤B1に代えて、下記の添加剤B3を使用した以外は実施例1と同様にして表6に示す組成物を調製した。

表6

エラストマー組成物 (重量部)

	比較例1	実施例3
SBS	100	100
ナフテン系油	10	10
クマロン樹脂	5	5
添加剤B3	—	2

【0020】石炭から得られる脱晶アントラセン油を435℃で20分間熱処理し、得られた液状生成物を蒸留により軽質分(200℃以下)を除去し、残余の重質分を市販の核水素化触媒(ニッケル/けいそう土)の存在下、温度310℃、水素圧120気圧、 $LHSV 0.22 h^{-1}$ で水素化処理し、得られた水素化生成物から軽質分(200℃以下)を除去した水素化油を添加剤B3とした。実施例3の組成物について、混練り時間と混練りに際してのトル*

※ク変化並びに組成物の温度変化との関係を、比較例1の組成物と対比して図5に示す。これから明らかなように、添加剤B3の配合は混練り時のトルク上昇と組成物温度の上昇を効果的に抑制する。また、実施例1と同様に、実施例2の組成物について、混練り時間10分及び20分におけるゲル分率を測定し、これを比較例1の組成物と比較した。結果を表7に示す。

【0021】

表7

	混練り時間 (分)	ゲル分率 (wt%)
比較例1	10	16
	20	83
実施例3	10	16
	20	23

表7から明らかな通り、添加剤B3を配合することで、組成物のゲル化が効果的に抑制される。

【0022】実施例4、比較例4

中東系石油を450℃、50分間熱分解することによって得られる液状生成物のうち、沸点250℃以下の軽質分及び固形物を除いた後、その液状生成物を市販の重質油脱硫触媒($Co-Mo/Al_2O_3$)の存在下、温度382℃、水素圧140気圧、 $LHSV 0.30 h^{-1}$ で水素化処理し、得られた水素化生成物から沸点250℃以下の軽質油を除去したものを添加物B4とした。この添加物B4を次のようにして製造したポリマーに添加することにより、そ★

★の添加効果をみた。即ち、EPM(エチレン-プロピレンゴム)にDCP(ジクミルパーオキサイド)を40:0.3(重量比)の割合で加え、180℃空気中で1分間充分に混合した後、PP(ポリプロピレン)並びに添加剤B4をそれぞれEPM40に対し60及び2(重量比)で加え、2分間充分混合した。このようにして出来たポリマーから厚さ1mmのシートを作成し、その機械的強度を測定した。実施例4と同じ条件で製造し、添加剤B4を加えない場合(比較例3)と比較して、その結果を表8に示す。

表8

	実施例4	比較例4
硬さ(デュロメーターD)	45	37
T_g (MPa)	9.7	5.1
E_g (%)	101	22
M_{100} (MPa)	6.1	3.0

表8から明らかなように、添加剤B4を配合することにより、組成物の変質が明らかに抑制されている。

【0023】実施例 5、比較例 5

石油留分を接触改質して得られる液状生成物のうち、沸点200℃以上の接触改質残油を445℃で15分間熱処理し、得られた液状生成物を蒸留により軽質分（200℃以下）を除去し、残余の重質分を市販の重質油水素化脱硫触媒（ $\text{Co-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ）の存在下、378℃、水素圧155気圧、 $\text{LHSV} 0.23 \text{ h}^{-1}$ で水素化処理し、得られた水素化生成物から軽質分（250℃以下）を除去した残余の重質分を添加剤 B 5 とした。この添加剤 B 5 を塩素化*

* ポリエチレン（CPE）100重量部に添加する効果をみた。ラボプラストミルにおいて110℃、空气中で3分間十分に混合し、添加剤 B 5 を2重量部及びジ-*n*-ブチルパラクレゾール0.2重量部を加えた。このようにして得たポリマーから厚さ1mmのシートを作成し、その機械的強度を測定した。この際、全く同一の条件で、添加剤 B を加えないものについても同様に機械的強度を測定し、この両者を比較した。その測定結果を表9に示す。

表 9

	実施例 5	比較例 4
Hs (JIS A)	5 2	8 3
T _g (MPa)	12. 2	6. 3
E _h (%)	610	120
M ₁₀₀ (MPa)	7. 0	10. 8

表9から明らかなように、添加剤 B 5 の添加効果が明らかである。

【0024】

【発明の効果】一般に熱可塑性エラストマーは空气中で加熱されると、その物性が変化し、例えば実施例 1 及び 3 で使用した SBS は、空气中で加熱（180℃）されると、主としてゲル化（架橋）が生じることに原因して物性が変化し、実施例 2 で使用した SIS は主として主鎖の切断することによって物性が変化する。然るに、本発明の水素化油は、上記したようなゲル化（架橋）並びに主鎖の切断を効果的に抑制する。従って、本発明の水素化油を配合した熱可塑性エラストマー組成物は、混練り時並びに成型時に比較的高温度に曝されても、酸化によって物性が変化することがなく、また、その成形品も使用中に酸化劣化してしまうことがない。そして、本発明※30

※の水素化油は、石炭または石油から製造されるために、従来の酸化防止剤に比較して経済的にも有利である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 及び比較例 1 で示す各組成物の混練り時間と、組成物温度及びトルクとの関係を示すグラフである。

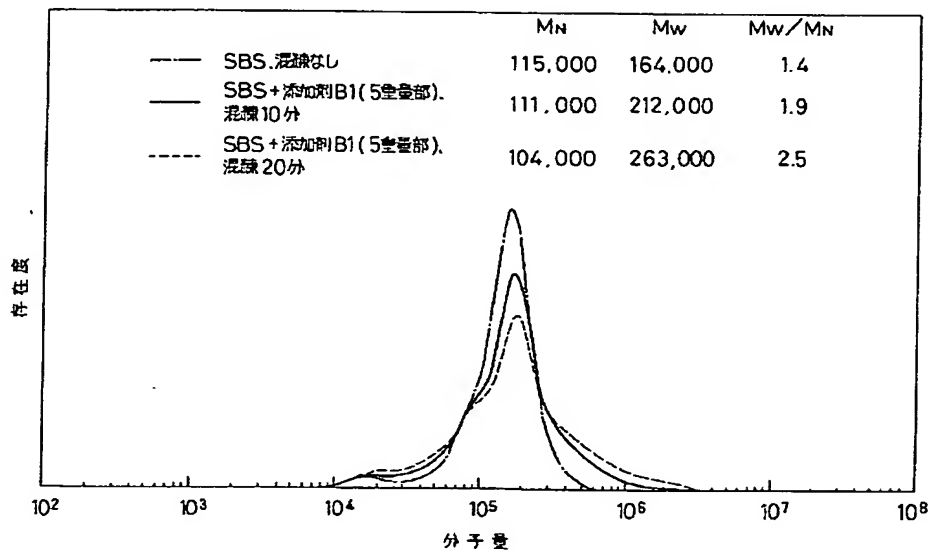
【図 2】比較例 1 の組成物の分子量分布を示すグラフである。

【図 3】実施例 1 の組成物 2 種の分子量分布を示すグラフである。

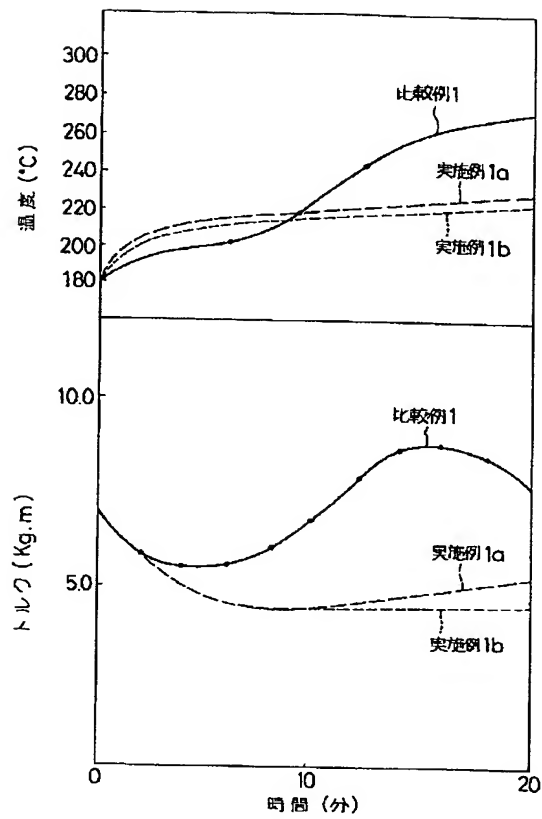
【図 4】SIS、実施例 2 の組成物及び比較例 2 の組成物の分子量分布を示すグラフである。

【図 5】実施例 3 の組成物の混練り時間と、組成物温度及びトルクとの関係を示すグラフである。

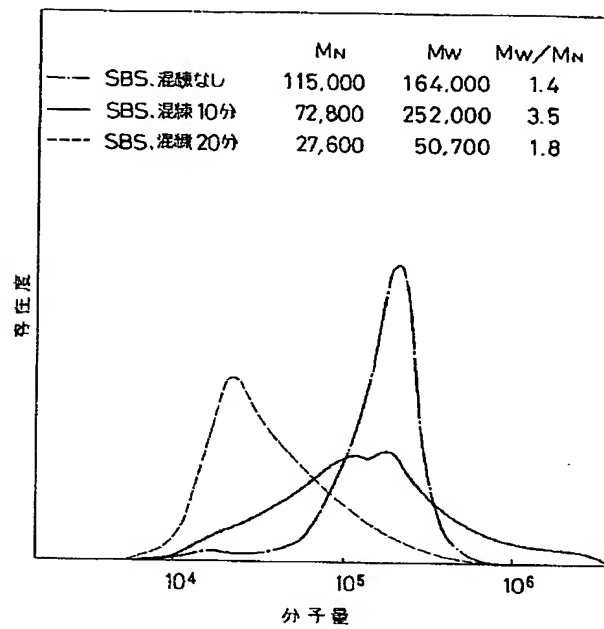
【図 3】



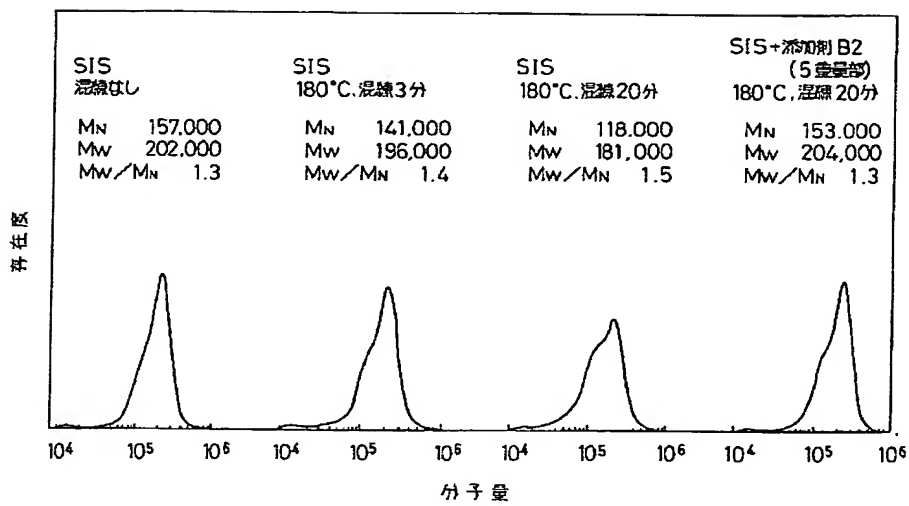
【図1】



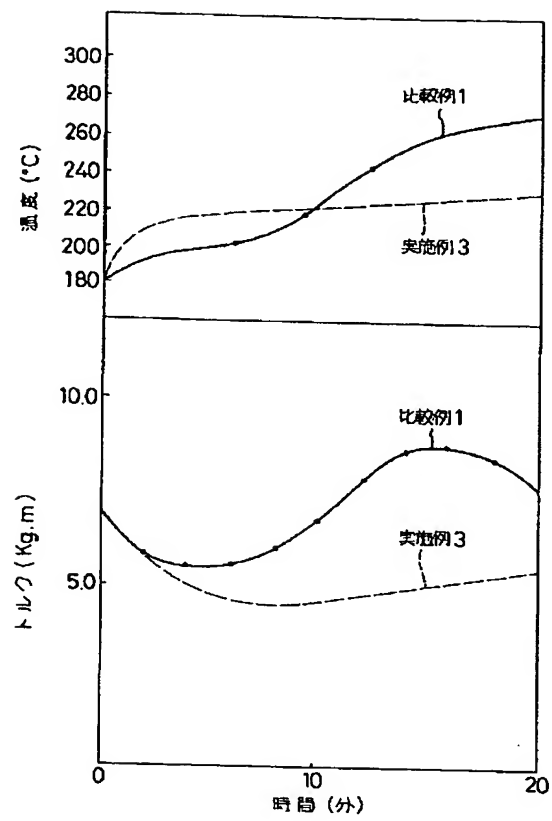
【図2】



【図4】



【図 5】



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.